

Please Click here to view the drawing.

Korean FullDoc. English Fulltext

(19) KOREAN INTELLECTUAL PROPERTY OFFICE

## KOREAN PATENT ABSTRACTS

(11)Publication number: 1020000021804 A  
(43)Date of publication of application: 25.04.2000

(21)Application number: 1019980041076

(71)Applicant:

SKC CO., LTD.

(22)Date of filing: 30.09.1998

(72)Inventor:

AHN, CHEOL HEUNG  
LEE, JONG HO

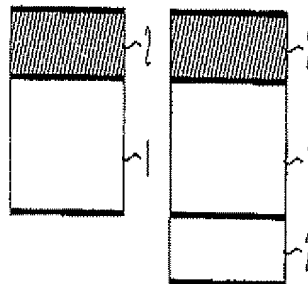
(51)Int. Cl.

C08L 75/14  
C08K 5/19  
C08L 33/08

(54) COMPOSITIONS HARDENED BY ULTRAVIOLET COMPOSITIONS AND SURFACE PROTECTED FILM THEREOF

(57) Abstract:

PURPOSE: Compositions hardened by ultra violet are provided which form hard-coating layers that have excellence in preventing blocking and static electricity as well as show extraordinariness in resistance to scratch, medicament and solution. CONSTITUTION: Compositions hardened by ultra violet for protecting surface contains the following components of: 40-70 wt% of acrylate-based oligomer hardened by ultra violet, 1-30 wt% of reactive diluent, 0.1-10 wt% of photopolymerization initiator, 0.01-5 wt% of anti-blocking agent and 0.1-5 wt% of charged prevention agent (the amount of each component standardizes that of the entire composition.) wherein the oligomer is fatty group urethane acrylate with 6-functionality, the diluent is acrylate-based monomer and its compounds with mono- or multi-functionality, the anti-blocking agent is liquid (meta)acrylated polysiloxanes compound or (meta)acrylated organic-transformed polysiloxanes compound whose molecular weight is 1000-50000, density is 0.97-1.07 g/ml at 25&deg;C and viscosity is 100-2000 mPas at 25&deg;C and the charged prevention agent is acrylated ammonium compound.



COPYRIGHT 2000 KIPO

## Legal Status

Date of request for an examination (19980930)

Notification date of refusal decision (00000000)

Final disposal of an application (rejection)

Date of final disposal of an application (20010219)

Patent registration number ( )

(19)대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl. <sup>8</sup>  
C08L 75/14  
C08K 5/19

(11) 공개번호 특2000-0021804  
(43) 공개일자 2000년04월25일

(21) 출원번호 10-1998-0041076  
(22) 출원일자 1998년09월30일

(71) 출원인 에스케이씨 주식회사 장용균  
경기도 수원시 장안구 정자동 633번지  
(72) 발명자 안철홍  
충청남도 천안시 두정동 극동아파트 104동 801호  
이종호  
충청남도 천안시 다가동 주공4단지아파트 115동 404호  
(74) 대리인 권석흠  
이영필  
이상용

심사청구 : 있음

(54) 자외선 경화형 조성물 및 이를 이용한 표면보호 필름

요약

본 발명은 자외선 경화형 조성물 및 이를 이용한 표면보호 필름에 관한 것으로서, 조성물 전체를 기준으로 하여, 40 내지 70중량%의 자외선 경화형 아크릴레이트계 올리고머, 1 내지 30중량%의 반응성 희석제, 0.1 내지 10중량%의 광중합 개시제, 0.01 내지 5중량%의 불록킹 방지제, 및 0.1 내지 5중량%의 대전방지제를 포함하는 자외선 경화형 조성물로서, 상기 올리고머는 6관능성 지방족 우레탄 아크릴레이트이고, 상기 모노머는 단/다관능성 아크릴레이트계 모노머 및 이들의 혼합물이고, 상기 불록킹 방지제는 분자량이 1000 내지 50000, 25℃에서 밀도가 0.97 내지 1.07g/ml, 25℃에서 점도가 100 내지 2000mPas인 액상의 (메타)아크릴레이티드 폴리실록산계 화합물 또는 (메타)아크릴레이티드 유기-변형 폴리실록산계 화합물이며, 상기 대전 방지제는 아크릴화 암모늄염 화합물인 것을 특징으로 하는 자외선 경화형 조성물 및 이를 폴리에스테르와 같은 플라스틱 필름에 도포하고 자외선을 조사하여 경화시킴으로써 제조되는 표면보호 필름을 제공한다.

본 발명에서 제공되는 표면보호 필름은, 플라스틱 소재 본래의 장점은 그대로 유지하면서도 접착력, 내스크래치성, 내용제성 및 내약품성이 우수할 뿐 아니라, 특히 표면 조도의 향상없이 슬립성 및 내불록킹성이 우수하고 대전방지성이 있어 내오염성이 우수하다.

대표도

도1

명세서

도면의 간단한 설명

도 1은 본 발명의 자외선 경화형 조성물을 기재의 일면 또는 양면상에 도포시켜 만든 표면보호 필름의 단면도이다.

도 2는 본 발명의 표면보호 필름을 사용하기 위해 필름의 일면상에 양면 테이프를 부착시킨 형태의 평면도를 나타낸다.

도 3은 점착제 또는 점착제를 이용하여 본 발명의 표면보호 필름을 이형지에 접착시킨 형태의 단면도를 나타낸다.

\* 도면 부호 \*

- 1 ..... 기재 필름
- 2 ..... 코팅층
- 3 ..... 양면 테이프

4 ..... 점착제 또는 점착제

5 ..... 이형지

## 발명의 상세한 설명

### 발명의 목적

#### 발명이 속하는 기술 및 그 분야 종래기술

본 발명은 자외선 경화형 조성을 및 이를 이용한 표면보호필름에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 표면경도를 비롯한 제반 물성이 우수한 물론, 내클록킹성과 대전방지성이 우수하여 특히 액정표시장치 등의 전자장치에 사용하기 적합한 표면보호필름용 자외선 경화형 조성을 및 이를 이용한 표면보호필름에 관한 것이다..

현재, 다양한 산업 분야에서 생산되는 각종 원제품 또는 중간 제품의 표면을 보호하기 위하여 폴리에스테르 필름에 양면 테이프 또는 점착제 등을 이용하여 보호하고자 하는 제품의 표면에 부착하는 방법이 사용되고 있다. 그러나, 상기 폴리에스테르 필름은 경량성 및 가공성을 비롯한 제반 물성이 우수한 장점을 갖는 반면, 표면경도가 낮아 스크래치가 발생할 가능성이 높고, 이로 인해 최종 제품 또는 중간 제품의 가치를 격하시킨다는 문제점을 지니고 있다.

따라서, 이러한 폴리에스테르 제품의 단점을 보완하기 위하여 제품의 표면을 하드 코팅 처리함으로써 표면경도를 향상시킨 표면보호 필름에 대한 요구가 증대되고 있었으나, 이러한 문제점을 해결하기 위해 종래부터 다수의 방법들이 제안되어 왔다.

폴리에스테르 필름의 표면경도를 향상시켜 내스크래치성을 부여하기 위한 방법으로는 크게 열경화법과 자외선 조사법이 알려져 있다. 이러한 방법으로는, 멜라민 수지, 우레탄 수지, 아크릴 수지 또는 알키드 수지 등을 도포하여 열경화시키는 방법, 폴리실록산 구조를 갖는 열경화형 실리온 수지를 도포하여 열경화시키는 방법, 무기계 실리온 옥사이드를 도포하는 방법, 다관능성 아크릴 수지를 주 바인더로 하여 자외선을 조사하여 경화시키는 방법 등이 있다.

상기 방법중 열경화법은, 주로 고온에서 경화가 진행되기 때문에 열에 약한 소재에는 사용할 수 없고, 용제를 사용하기 때문에 공기 오염 등의 환경문제가 발생하고, 경화시키기 위하여 에너지가 많이 소비되고, 경화장치를 설치하기 위하여 넓은 면적이 소요되며 경화를 위하여 장시간이 소요되므로 생산성이 저하되는 등의 문제가 있다.

반면, 자외선 경화법은 상기 열경화법의 단점이 없을 뿐만 아니라, 열경화법에 비해 저장안정성이 우수하고, 상온에서 수초 내에 경화가 가능하기 때문에 생산성이 높으며, 경화막의 변화가 적어서 이 방법을 통해 제조된 필름의 경우 내마모성, 내수성, 내용제성, 내열성, 내후성등이 우수하다는 장점이 있다.

그러나, 자외선 경화법은 다음과 같은 단점도 가지고 있어 이에 대한 해결이 요망되어 왔다.

첫째, 자외선 경화법으로 제조된 필름은 표면경도가 그다지 높지 못하여 표면보호용 필름으로 사용되기에는 다소 불충분하다.

둘째, 하드 코팅층용 조성물과 폴리에스테르 필름과의 부착력을 바람직한 수준으로 유지할 수 없다.

셋째, 폴리에스테르 필름 제조시 필름의 습윤성이 확보되지 못하면 권출공정을 비롯한 제반 공정상에 문제가 발생한다.

상기 단점들 중 부착력 문제에 대해서는 통상적으로 필름 표면에 프라이머 처리를 하여 해결하여 왔으나 프라이머층 형성공정의 추가는 생산성의 저하 및 생산비용의 증대를 불가피하게 초래하게 된다는 문제가 있다.

한편 습윤성 문제에 대해서는 통상적으로 분말형의 플라스틱 비드등의 첨가제를 사용하여 표면조도를 향상시켜 왔으나 루명도가 떨어지므로 외관이 좋지 않다는 문제가 있다.

#### 발명이 이루고자하는 기술적 과제

본 발명이 이루고자 하는 기술적 과제는, 플라스틱 소재 본래의 장점은 그대로 유지하면서 어떠한 프라이머 처리없이도 기재와의 접착력이 우수하고, 내스크래치성, 내마모성 및 내용제성이 우수한 뿐만 아니라, 특히 내클록킹성 및 대전방지성이 우수한 하드코팅층을 형성할 수 있는 자외선 경화형 조성을 제공하는 것이다.

본 발명이 이루고자 하는 다른 기술적 과제는, 상기 조성물이 이용된 표면보호 필름을 제공하는 것이다.

### 발명의 구성 및 작용

본 발명의 기술적 과제를 달성하기 위하여, 본 발명에서는 조성물 전체를 기준으로 하여, 40 내지 70중량%의 자외선 경화형 아크릴레이트계 올리고머, 1 내지 30중량%의 반응성 희석제, 0.1 내지 10중량%의 광중합 개시제, 0.01 내지 5중량%의 블로킹 방지제, 및 0.1 내지 5중량%의 대전방지제를 포함하는 자외선 경화형 조성물로서, 상기 올리고머는 6관능성 지방족 우레탄 아크릴레이트이고, 상기 모노머는 단/다관능성 아크릴레이트계 모노머 및 이들의 혼합물이고, 상기 블로킹 방지제는 분자량이 1000 내지 50000, 25℃에서 밀도가 0.97 내지 1.07g/ml, 25℃에서 점도가 100 내지 2000mPas인 액상의 (메타)아크릴레이트 폴리실록산계 화합물 또는 (메타)아크릴레이트 유기-변형 폴리실록산계 화합물, 상기 대전 방지제는 아크릴화 암모늄염 화합물인 것을 특징으로 하는 표면보호 자외선 경화형 조성물이 제공된다.

상기 조성물은 바람직하기로는 부착력 증진제로서의 1 내지 30중량%의 메틸화 산성화합물 또는 습윤평활제로서의 0.1 내지 5중량%의 실리콘 디아크릴레이트 중에서 선택된 하나 이상의 화합물을 포함한다.

상기 모노머는 바람직하기로는 펜타에리트리톨 트라/테트라 아크릴레이트, 트리메틸올 프로판 트리아크릴레이트 또는 하이드록시 에틸 아크릴레이트 중에서 선택된 하나 이상의 화합물이고, 상기  $\alpha$ -하이드록시아세트페논계 화합물은 바람직하기로는 1-하이드록시-사이클로헥실-페닐 케톤 또는  $\alpha, \alpha$ -디메톡시- $\alpha$ -하이드록시아세트페논 중에서 선택되는 하나 이상의 화합물이며, 상기 실리콘계 화합물은 바람직하기로는 (메타)아크릴레이트 또는 (메타)아크릴레이트 유기-변형 폴리실록산계 화합물이다.

본 발명의 다른 기술적 과제를 달성하기 위하여, 본 발명에서는 기재 필름의 일면 또는 양면 상에 본 발명의 조성물을 도포 및 경화시켜 형성된 코팅층을 포함하고 있는 것을 특징으로 하는 표면보호 필름이 제공된다.

상기 코팅층의 두께는 바람직하기로는 1 내지 10 $\mu$ m 이다.

이하, 본 발명의 조성물에 대해 보다 상세히 설명하기로 한다.

일반적으로 올리고머는 분자량이 500 내지 5000인 화합물로서 점도 및 물성에 따라 각각의 모노머로 희석되어 사용되기도 한다. 올리고머의 말단은 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트로 이루어지고, 주쇄의 구조에 따라 우레탄 아크릴레이트, 에폭시 아크릴레이트, 폴리에스테르 아크릴레이트, 아크릴릭 아크릴레이트, 실리콘 아크릴레이트 또는 아미노 아크릴레이트 등으로 나누어지는데, 어떠한 구조를 사용했는가에 따라 최종 제품의 주요 특성이 좌우된다.

그 각각의 특성을 구체적으로 살펴보면 다음과 같다.

우레탄 아크릴레이트는 우레탄 결합을 반복단위로 포함하며 통상적으로 유연한 물성을 지닌다. 종류가 아주 다양하며, 이소시아네이트의 종류에 따라 지방족 우레탄 아크릴레이트와 방향족 우레탄 아크릴레이트로 나누어진다. 지방족 우레탄 아크릴레이트는 무황변 타입이며 2 내지 6개의 관능기를 갖는다. 방향족 우레탄 아크릴레이트는 황변 타입이며 반응성이 빠른 특성이 있다. 에폭시 아크릴레이트는 주쇄에 에폭시 결합을 함유하며 황변을 일으키는 단점은 있으나 경도, 내용제성 및 경화성이 우수하다. 폴리에스테르 아크릴레이트는 점도가 낮고 내후성이 우수하다. 아크릴릭 아크릴레이트는 내후성 및 내수성이 좋으며 특히 모든 소재에 대한 접착성이 우수하다. 아미노 아크릴레이트는 경화촉진제로 사용되어 표면경화를 향상시키며 황변을 일으키는 단점이 있다. 실리콘 아크릴레이트는 습윤제, 슬립제 또는 이형제로 사용된다.

본 발명에서는, 상기 올리고머중, 황변이 없고 유연성에 악영향을 미치지 않는 범위내에서 가교밀도를 향상시켜 표면경도를 극대화하기 위하여 6관능성의 지방족 우레탄 아크릴레이트를 사용하는 것이 바람직하다.

그 함량은 바람직하기로는 전체 조성물을 기준으로 하여 40 내지 70중량%이다. 함량이 40중량% 미만이면 표면경도가 충분하지 못하고 70중량%를 초과하게 되면 점도문제 및 코팅 부착력 감소현상이 발생하므로 바람직하지 못하다.

본 발명에 있어서, 상기 자외선 반응성 희석제는 분자량이 500 이하인 모노머로서 주로 자외선 경화형 조성물의 점도를 낮추는 목적으로 사용된다. 이러한 모노머는 단독 또는 혼합하여 사용될 수 있는데 관능기의 수에 따라 다음과 같이 특성상의 차이를 보인다.

우선, 1관능성(단관능성) 모노머는 기재에 대한 부착성 및 유연성이 우수한 반면 반응성이 낮고 과량 사용시 끈적임성을 나타내는 단점이 있다. 2관능성 모노머는 점도, 반응성 및 유연성이 적당하여 일반적으로 가장 많이 사용되고 있다. 3관능성 모노머는 경도 및 반응성이 높은 장점을 지니고 있다. 4 내지 6관능성 모노머는 반응성이 뛰어나고 가교밀도가 높아 경도가 우수한 반면, 유연성이 떨어지는 단점이 있다.

본 발명의 일 실시예에 따르면, 유연성을 해치지 않는 범위내에서 가교밀도 및 경화속도를 향상시키기 위하여 상기 여러 가지 모노머 중에서 2종 이상의 아크릴레이트계 모노머를 혼합하여 사용하는 것이 바람직하다. 예를 들어, 3관능성의 펜타에리트리톨 트리아크릴레이트와 4관능성의 펜타에리트리톨 테트라아크릴레이트를 혼용하여 가교밀도를 향상시키거나, 상기 혼합물에 3관능성의 트리메틸올 프로판 트리아크릴레이트를 첨가하여 가교밀도 및 경화속도를 향상시킬 수 있다.

상기 단/다관능성 아크릴레이트계 모노머의 함량은 전체 조성물을 기준으로 하여 1 내지 30중량%인 것이 바람직하다. 함량이 1중량% 미만이면 희석효과가 거의 없어 고점도의 문제가 야기되며 함량이 30중량%를 초과하면 유연성이 저하되고 경화층의 수축이 발생하며 기재에 대한 부착력이 감소한다.

본 발명의 다른 일실시예에 따르면, 단광응성 모노머중에서도 경화성이 뛰어난 하이드록시 에틸 아크릴레이트를 모노머로서 사용하는 것이 바람직하다. 이로써 어떠한 프라이머 처리없이도 기재필름에 대한 부착력이 향상된다. 이때 함량은 전체 조성물에 대하여 1 내지 30중량%인 것이 바람직한데, 30중량% 이상에서는 휘발도가 상대적으로 높아져 자외선 경화형 조성물의 특성이 심해지기 때문이다.

본 발명의 바람직한 일실시예에 따르면, 본 발명의 자외선 경화형 조성물은 부착력을 더욱 증진시키려는 목적으로 부착력 증진제를 포함한다. 상기 부착력 증진제는 바람직하기로는 메타크릴화 산성 화합물이며 그 함량은 전체 조성물 기준으로 1 내지 30중량%이다.

본 발명에 있어서, 광중합 개시제는 자외선을 흡수하여 자유 라디칼을 생성함으로써 반응을 개시시킬 뿐, 대부분이 반응에는 참가하지 않는다. 개시제는 종류에 따라 흡수하는 파장영역을 달리하며 황변 타입과 저황변 타입이 있다. 일반적으로 300 내지 360nm의 파장을 흡수하는데, 2종 이상을 혼합사용하는 경우 다양한 파장을 흡수하여 반응성을 촉진시킨다. 또한, 도포 두께가 얇은 경우는 개시제의 함량이 높을수록 반응성이 좋아지며 도포두께가 두꺼운 경우에는 함량이 감소할수록 전체 경화속도가 증가하게 된다.

본 발명에서 사용가능한 종류로는, 저황변 타입의 개시제이면 제한 없이 사용될 수 있으나  $\alpha$ -하이드록시알킬페논계 물질을 사용하는 것이 바람직하고, 더욱 바람직하기로는 1-하이드록시-사이클로헥실-페닐 케톤 또는  $\alpha, \alpha$ -디메톡시- $\alpha$ -하이드록시아세토펜을 각각 또는 서로 혼합하여 사용한다.

광중합 개시제의 함량은 전체 조성을 기준으로 0.1 내지 10중량%가 바람직한데, 함량이 0.1중량% 미만이면 반응성이 느리고 10중량%를 초과하면 반응성은 증가하지만 표면경도가 저해된다.

본 발명에 있어서, 블록킹 방지제는 필름 상호간의 마찰력을 감소시켜 슬라이딩성을 향상시킨다. 블록킹 방지제로는 통상적으로 본 발명의 유기, 무기 미립자 등이 사용되나 이 경우 투명도가 떨어져 필름의 외관이 좋지 않게 되는 단점이 있다.

따라서, 본 발명에서는 투명도에 악영향을 전혀 미치지 않고 자외선 조사시 경화반응에 참여함으로써 내구성을 갖게되는 액상의 자외선 경화형 화합물, 즉 액상의 실리콘계 화합물을 사용한다. 이는 액상이므로 표면조도의 상승없이도 우수한 슬립성 및 내블록킹성을 나타내게 된다.

상기 실리콘계 화합물은 분자량이 1000 내지 50000, 25℃에서 밀도가 0.97 내지 1.07g/ml, 25℃에서 점도가 100 내지 2000mPas 인 액상의 (메타)아크릴레이트 폴리실록산계 화합물 또는 (메타)아크릴레이트 유기-변형 폴리실록산계 화합물이다.

상기 블록킹 방지제의 함량은 전체 조성물에 대하여 0.01 내지 5중량% 사용함으로써 동마찰계수가 0.3 이하가 되도록 하는 것이 바람직하다. 함량이 0.01중량% 미만이면 본 발명에서 목적하는 효과를 낼 수 없으며 5중량%를 초과하면 흐림현상이 발생하게 된다.

본 발명에 있어서, 대전방지제는 필름에 대전방지성을 부여하여 먼지 등의 오염을 방지한다. 액정표시장치를 비롯한 다양한 전자장치 등의 표면보호필름으로 적합하기 위해서는 특히 내오염성이 확보되어야 한다.

대전방지제는 조성물의 각 성분과의 상용성, 용해성 등을 고려하여 선택되는데, 통상적으로는 계면활성제 계통의 화합물이 사용된다. 그러나 이러한 화합물들은 시간의 경과에 따라 필름표면으로의 이행(migration)이 일어나고 이에 따라 수분을 흡수하여 백화현상이 발생할 우려가 있다는 단점이 있다. 따라서, 본 발명에서는 필름표면으로 이행되지 않고 내후성이 양호한 아크릴화 암모늄염을 대전방지제로 포함한다.

대전방지제의 함량은 전체 조성을 기준으로 0.1 내지 5중량%가 바람직하다. 함량이 5중량%를 초과하면 다습한 조건에서 수분을 흡수, 백화현상을 일으키게 된다는 문제를 피할 수 없다.

본 발명의 자외선 경화형 조성물은 상기 성분들 외에 필요에 따라 다른 첨가제 성분, 예를들어 도료의 평활성을 높이기 위한 평활제(leveling agent), 도료의 표면장력을 감소시켜 기재에 대한 습윤성을 향상시키는 습윤제(wetting agent) 및 자외선 안정제 등을 포함할 수 있다.

본 발명의 일실시예에 따르면, 습윤평활제로서 실리콘 디아크릴레이트를 포함하는 것이 바람직하다. 상기 성분은 윤리고며 주쇄와 직접 경화반응을 일으키는 특성이 있으므로 필름표면으로 이행되지 않고도 필름에 우수한 습윤성 및 평활성을 부여하는 역할을 한다. 실리콘 디아크릴레이트의 함량은 0.1 내지 5중량%가 바람직하며 과량 사용할 때에는 표면이 흐려지는 부작용이 발생한다.

이상과 같은 본 발명의 자외선 경화형 조성물을 이용하여, 표면조도의 상승없이도 슬립성 및 내블록킹이 우수하고 또한 대전방지성이 우수한 표면보호 필름을 제조할 수 있다. 도 1에 본 발명의 일실시예에 따른 표면보호 필름이 나타나 있다.

이하, 도면을 참조하여 본 발명을 보다 상세히 설명하기로 한다.

먼저, 본 발명의 조성물을 기재 필름(1)의 일면 또는 양면상에 도포한다.

상기 기재필름으로는 본 발명의 표면보호 필름으로 사용될 수 있는 것이면 특별히 제한되지는 않으나 바람직하기로는 폴리메틸렌테

레프탈레이트이다.

도포방법은 당해 기술분야에 통상적으로 알려져 있는 방법이라면 특별히 제한되지 않는다. 따라서, 에어 나이프 방식, 그라비아 방식, 리버스 롤 방식, 키스 롤 방식, 스프레이 방식 또는 블레이드 방식 중에서 기재 필름의 형상 및 재질에 따라 임의로 선택하여 사용할 수 있다.

도포층(2)의 건조 두께는 바람직하기로는 1 내지 10 $\mu$ m이다. 두께가 1 $\mu$ m 미만이면 충분한 경화 도막을 얻기 어렵고, 10 $\mu$ m를 초과하면 도막의 유연성이 떨어져 부서지기 쉬워 사용이 곤란하기 때문이다.

본 발명의 자외선 경화형 조성물을 기재 필름(1)에 도포한 다음, 열풍, 적외선, 원적외선 등을 조사하여 가열, 건조후 자외선을 조사하거나, 이러한 건조 공정 없이 바로 자외선을 조사함으로써 경화 도막(2)을 형성시킨다. 자외선 조사에 사용되는 자외선 램프의 종류 역시 통상적으로 사용되는 것이라면 특별히 제한되지 않는다. 따라서, 고압수은등, 초고압수은등, 무전극 램프, 메타할라이드 램프 등이 모두 사용가능하다. 출력이 60 내지 240W/cm인 램프를 벨트 컨베이어 식으로 이동시키면서 자외선을 조사함으로써 경화도막을 형성시킨다. 본 발명에 의한 자외선 경화형 조성물은 산소의 영향을 거의 받지 않으므로 질소와 같은 불활성 환경이 필요없이 공기중에서 경화가 가능하다. 자외선 램프와 기재 필름간의 거리는 30 내지 300mm 정도로 유지한다.

이렇게 하여 제조된 본 발명의 표면보호 필름의 효과를 증명하기 위한 물성평가 항목 및 시험방법은 다음과 같다. 하기 시험은 본 발명의 효과를 비교하기 위해 후술되는 비교예에서 만든 필름에 대해서도 동일하게 실시된다.

#### (1) 부착력

1mm 간격으로 도막을 크로스해치한 후, 셀로판 테이프를 부착 및 박리할 때 박리되지 않고 남아 있는 갯수를 파악하여 불량, 양호로 평가한다.

#### (2) 연필 경도

일본 공업 규격(JIS-K5400) 조건하에서, 연필경도계(Sheen사 제품) 및 각종 규격의 연필(Steadler사 제품)을 사용하여 평가한다. 사용된 연필의 규격은 6B, 5B, 4B, 3B, 2B, B, HB, F, H, 2H, 3H, 4H, 5H, 6H, 7H, 8H, 9H이다.

#### (3) 내스크래치성

직경 10 $\mu$ m의 강철 솜으로 도막을 문질러 스크래치 발생여부를 육안으로 관찰하여 불량 또는 양호로 평가한다.

#### (4) 내약품성

실온에서 5% 수산화나트륨 수용액 및 5% 염산 수용액에 각각 4시간 동안 침적시킨 다음, 도막의 물성변화 여부에 따라 불량 또는 양호로 평가한다.

#### (5) 내용제성

실온에서 불루엔, 아세톤, 메틸에틸케톤, 메탄올, 이소프로필알코올, 부틸아세테이트 등에 48시간 동안 침적시킨 후, 도막의 물성변화 여부에 따라 불량 또는 양호로 평가한다.

#### (6) 황색도

ASTM D1925의 조건하에서 헌터랩(HunterLab)사의 측색계(ColorQUEST II)를 사용하여 평가한다.

#### (7) 마찰계수

ASTM D 1894-78의 조건하에서 헤이돈(HEIDON)-14DR을 사용하여 23 $\pm$ 2 $^{\circ}$ C, 상대습도 55 $\pm$ 5%에서 측정하였다.

#### (8) 헤이즈

ASTM D 1003에서 정의한 조건하에서 헌터랩(HunterLab)사의 측색계(모델명: ColorQUEST II)를 사용하여 측정하였다.

#### (9) 내블록킹성

자외선 경화층이 형성된 필름을 5cm 정방형 시료 4매를 만들어 경화층이 맞닿도록 각각 2매씩 겹치고, 그 상면, 중간 및 하면에 동일한 크기의 미경화 폴리메스테르 필름을 위치시킨다. 이들 유리판 사이에 놓고 5kg의 하중을 가하면서 80 $^{\circ}$ C에서 30분간 가열한다. 그 다음, 5분간 냉각시킨 후 겹친 시료를 분리시키면서 시료를 관찰한다. 상호 접착된 정방형 시료간에 부착현상 또는 블록킹 현상이 발생되지 않으면 내블록킹성이 양호한 것으로 판단한다.

#### (10) 표면저항

ASTM D257-92의 조건하에서 케이틀리(Keithley)사의 표면저항측정기(모델번호 617)를 사용하여 23 $\pm$ 2 $^{\circ}$ C, 50 $\pm$ 5%RH에서 측정한다.

#### (11) 외관

자외선 경화층이 형성된 필름을 육안으로 평가하여 이물 또는 먼지 등의 외고나상 좋지 못한 요소가 있는가를 판단하여 그 유무로써 판단한다.

이하, 실시예 및 비교예를 통하여 본 발명을 보다 상세히 설명하기로 한다. 단, 하기 실시예에는 본 발명을 예시하기 위한 것으로 본 발명의 범위가 하기 실시예에만 국한 되는 것은 아니다.

#### <실시예 1>

하기 조성을 갖는 자외선 경화형 조성물을 0.05mm의 메이어 바를 이용하여 100 $\mu$ m 두께의 미처리 폴리에틸렌테레프탈레이트 필름 상에 도포하고 50℃에서 20초간 건조한 후 자외선 조사장치(미국 Fusion사, F450)와 자외선 램프(미국 Fusion사, 무전극형의 H-bulb)를 이용하여 도포된 필름표면에 자외선을 조사하였다. 자외선 조사거리는 50mm로 하고, 적산광량이 200mJ/sq.cm가 되도록 벨트 스피드를 조절하였다. 이렇게 하여 형성된 자외선 경화형 수지층의 도막 두께는 3 $\mu$ m이었다. 상기와 같이 하여 제조된 필름의 물성을 측정하여 표 1에 나타내었다.

조성물	함량(중량%)
6관능성 지방족 우레탄 아크릴레이트 올리고머(Ebecryl 1290, UCB 케미칼사)	68.8
트리메틸올프로판 트리아크릴레이트(SR 350, 사르토머사)	5.0
펜타에리트리톨 트리/테트라 아크릴레이트 혼합물(PETA, UCB 케미칼)	10.0
메타크릴화 산화합물(Ebecryl 169, UCB 케미칼)	3.0
하이드록시 에틸 아크릴레이트(HEA, UCB 케미칼)	5.0
알파-하이드록시-케톤(Irgacure 184, 시바-가이키)	6.0
폴리알킬렌 산화 폴리디메틸실록산(Silwet L7602, 오에스아이 스페셜티)	1.0
액상 실리콘계 화합물(아크릴레이티드 폴리실록산)(Rad 2100, 테고 케미)	0.6
아크릴화 암모늄염(HS-600, UCB 케미칼)	0.7
이소프로필 알콜	50.0

#### <실시예 2>

하기 조성을 갖는 자외선 경화형 조성물을 200Mesh의 그라비아 롤을 이용하여 25 $\mu$ m 두께의 미처리 폴리에틸렌테레프탈레이트 필름 상에 도포하고 50℃에서 20초간 건조한 후 자외선 조사장치(미국 Fusion사 제품, F450)와 출력 80W/cm의 고압수은등 4개로 구성되어 있는 자외선 램프를 이용하여 도포된 필름표면에 자외선을 조사하였다. 자외선 조사거리는 150mm로 하고, 적산광량이 200mJ/sq.cm가 되도록 벨트 스피드를 조절하였다. 이렇게 하여 형성된 자외선 경화형 수지층의 도막 두께는 2 $\mu$ m이었다. 제조된 필름의 물성을 측정하여 표 1에 나타내었다.

조성물	함량(중량%)
6관능성 지방족 우레탄 아크릴레이트 올리고머(Ebecryl 1290, UCB 케미칼사)	68.8
트리메틸올프로판 트리아크릴레이트(SR 350, 사르토머사)	5.0
펜타에리트리톨 트리/테트라 아크릴레이트 혼합물(PETA, UCB 케미칼)	10.0
메타크릴화 산화합물(Ebecryl 169, UCB 케미칼)	3.0
하이드록시 에틸 아크릴레이트(HEA, UCB 케미칼)	5.0
알파-하이드록시-알킬페논(Darocure 1173, 시바-가이키)	6.0
비이온성 불소계 계면활성제(Fluorad FC 430, 3M)	1.0
액상 실리콘계 화합물(아크릴레이티드 유기-치환 폴리실록산)(Rad 2200, 테고 케미)	0.5
아크릴화 암모늄염(HS-600, UCB 케미칼)	0.7
이소프로필 알콜	50.0

#### <실시예 3>

아래와 같은 조성을 갖는 자외선 경화형 조성물을 3분 리버스 롤을 이용하여 100 $\mu$ m 두께의 미처리 폴리에틸렌테레프탈레이트 필름 상에 도포하고 50℃에서 20초간 건조한 후 자외선 조사장치(미국 Fusion사 제품, F450)와 출력 120W/cm의 고압수은등 4개로 구성되어 있는 자외선 램프를 이용하여 도포된 필름표면에 자외선을 조사하였다. 자외선 조사거리는 150mm로 하고, 적산광량이 200mJ/sq.cm가 되도록 벨트 스피드를 조절하였다. 이렇게 하여 형성된 자외선 경화형 수지층의 도막 두께는 3 $\mu$ m이었다. 상기와 같이 하여 제조된 필름의 물성을 측정하여 표 1에 나타내었다.

조성물	함량(중량%)
6관능성 지방족 우레탄 아크릴레이트 올리고머(Ebecryl 1290, UCB 케미칼사)	68.8
트리메틸올프로판 트리아크릴레이트(TMPTA, UCB 케미칼사)	5.0
펜타에리트리톨 트리/테트라 아크릴레이트 혼합물(PETA, UCB 케미칼)	10.0
메타크릴화 산화합물(Ebecryl 169, UCB 케미칼)	3.0

하이드록시 에틸 아크릴레이트 (HEA, UCB 케미칼)	5.0
알파-하이드록시-알킬페논(Darocure 1173, 시바-가이거)	3.0
실리콘 디아크릴레이트 (HS-300, UCB 케미칼사)	1.0
액상 실리콘계 화합물(아크릴레이트 폴리실록산)(Rad 2100, 테고 케미)	0.5
아크릴화 암모늄염(HS-600, UCB 케미칼)	0.7
이소프로필 알콜	50.0

#### <실시에 4>

아래와 같은 조성을 갖는 자외선 경화형 조성물을 0.05mm의 메이어 바를 이용하여 100 $\mu$ m 두께의 미처리 폴리에틸렌테레프탈레이트 필름상에 도포하고 50℃에서 20초간 건조한 후 자외선 조사장치(미국 Fusion사 제품, F450)와 출력 120W/cm의 고압수은등 4개로 구성되어 있는 자외선 램프를 이용하여 도포된 필름표면에 자외선을 조사하였다. 자외선 조사거리는 150mm로 하고, 적산광량이 200mJ/sq.cm가 되도록 벨트 스피드를 조절하였다. 이렇게 하여 형성된 자외선 경화형 수지층의 도막 두께는 3 $\mu$ m이었다. 제조된 필름의 물성을 측정하여 표 1에 나타내었다.

조성물	함량(중량%)
6관능성 지방족 우레탄 아크릴레이트 올리고머(Ebecryl 1290, UCB 케미칼사)	51.8
트리메틸올프로판 트리아크릴레이트 (TMPTA, UCB 케미칼사)	10.0
펜타에리트리톨 트리/테트라 아크릴레이트 혼합물(PETA, UCB 케미칼)	10.0
메타크릴화 산화합물 (Ebecryl 169, UCB 케미칼)	10.0
하이드록시 에틸 아크릴레이트 (HEA, UCB 케미칼)	10.0
알파-하이드록시-케톤 (Irgacure 184, 시바 가이거)	3.0
알파-하이드록시-알킬페논 (Darocure 1173, 시바-가이거)	3.0
실리콘 디아크릴레이트 (HS-300, UCB 케미칼)	1.0
액상 실리콘계 화합물(아크릴레이트 폴리실록산)(Rad 2100, 테고 케미)	0.5
아크릴화 암모늄염(HS-600, UCB 케미칼)	0.7
이소프로필 알콜	50.0

#### <비교예 1>

하드 코팅처리를 하지 않은 100 $\mu$ m의 폴리에틸렌테레프탈레이트 필름(Skyrol, SKC사 제품)에 대하여 물성을 측정하여 그 결과를 표 1에 나타내었다.

#### <비교예 2>

하기 조성을 갖는 자외선 경화형 조성물을 0.05mm의 메이어 바를 이용하여 100 $\mu$ m 두께의 미처리 폴리에틸렌테레프탈레이트 필름(Skyrol, SKC사 제품)상에 도포하고 160℃에서 1분간 경화시켜 3 $\mu$ m 두께의 도막을 형성하였다. 제조된 필름의 물성을 측정하여 표 1에 나타내었다.

조성물	함량(중량%)
용제 (Methylethylketone)	79.7
열경화형 아크릴산 수지(Acryloid AT746, 돌 앤 하스사)	15
멜라민 경화제(Uformite MM83, 롬 케미칼사)	5
산촉매(Trifluoro acetic acid, 아크로스사)	0.3

#### <비교예 3>

열경화형 아크릴 수지를 첨가하지 않는 대신, 열경화형 우레탄 수지 15중량%를 첨가하는 것을 제외하고는, 비교예 1과 동일한 방법으로 제조한 필름에 대하여 물성을 측정하여 표 1에 나타내었다.

#### <비교예 4>

하기 조성을 갖는 자외선 경화형 조성물을 0.05mm의 메이어 바를 이용하여 100 $\mu$ m 두께의 미처리 폴리에틸렌테레프탈레이트 필름(Skyrol, SKC사 제품)상에 도포하고 50℃에서 20초간 건조한 후 자외선 조사장치(미국 Fusion사 제품, F450)와 출력 120W/cm의 고압수은등 4개로 구성되어 있는 자외선 램프를 이용하여 도포된 필름표면에 자외선을 조사하였다. 자외선 조사거리는 50mm로 하고, 적산광량이 200mJ/sq.cm가 되도록 벨트 스피드를 조절하였다. 이렇게 하여 형성된 자외선 경화형 수지층의 도막 두께는 5 $\mu$ m이었다. 제조된 필름의 물성을 측정하여 표 1에 나타내었다.

조성물	함량(중량%)
2관능성 지방족 우레탄 아크릴레이트 올리고머(Ebecryl 254, UCB 케미칼)	60
트리메틸올프로판 트리아크릴레이트(SR 360, 사르토포마)	20



γ-비닐피롤리돈(NVP, ISP)	15
알파-하이드록시-케톤 (Irgacure 184, 시바-가이키)	5
이소프로필 알콜	30

<비교예 5>

실시예 1에서와 동일한 조건으로, 하기 조성을 갖는 자외선 경화형 조성물을 도포한 후 자외선을 조사하였다.

조성물	함량(중량%)
6관능성 지방족 우레탄 아크릴레이트 올리고머(Ebecryl 1290, UCB 케미칼사)	70.0
트리메틸올프로판 트리아크릴레이트(SR 350, 사르토머사)	5.0
펜타에리트리톨 트리/테트라 아크릴레이트 혼합물(PETA, UCB 케미칼)	10.0
메타크릴화 산화합물(Ebecryl 169, UCB 케미칼)	3.0
하이드록시 에틸 아크릴레이트(HEA, UCB 케미칼)	5.0
알파-하이드록시-케톤(Irgacure 184, 시바-가이키)	6.0
폴리알킬렌 산화 폴리디메틸실록산(Silwet L7602, 오에스아이 스페셜티사)	1.0
이소프로필 알콜	50.0

[표1]

	실시예1	실시예2	실시예3	실시예4	비교예1	비교예2	비교예3	비교예4	비교예5
부착력	양호	양호	양호	양호	-	양호	양호	불량	양호
연필경도	2H	2H	2H	2H	HB	F	F	F	2H
내스크래치성	양호	양호	양호	양호	불량	불량	불량	불량	양호
황색도	2.4*	1.6**	2.3	2.4	2.1	2.2	2.2	2.3	2.3
내약품성	양호	양호	양호	양호	-	-	-	-	양호
내용제성	양호	양호	양호	양호	-	-	-	-	양호
헤이즈(%)	1.6***	1.0****	1.7	1.6	-	-	-	-	1.5
동마찰계수	0.20	0.15	0.30	0.21	-	-	-	-	1.0이상
내불록킹성	양호	양호	양호	양호	-	-	-	-	불량
표면저항(Ω/?)	1012	1012	1012	1012	-	-	-	-	1014
외관	양호	양호	양호	양호	-	-	-	-	양호

\* 100 μm 폴리에틸렌테레프탈레이트 필름의 미처리시 황색도 : 2.1

\*\* 25 μm 폴리에틸렌테레프탈레이트 필름의 미처리시 황색도 : 1.5

\*\*\* 100 μm 폴리에틸렌테레프탈레이트 필름의 미처리시 헤이즈 : 1.5

\*\*\*\* 25 μm 폴리에틸렌테레프탈레이트 필름의 미처리시 헤이즈 : 1.0

— 측정의 의미가 없음

상기 표 1에서 알 수 있는 바와 같이, 비교예 1 내지 4에서 제조된 필름의 경우는 황색도는 양호하나 연필경도가 F 수준으로 불충분하고 또 내스크래치성이 불량하다는 것을 알 수 있다. 또한 내용제성, 내약품성, 내불록킹성 등은 이와 같은 이유로 의미가 없다

반면, 실시예 1 내지 4에서 제조된 표면보호 필름은, 프라이머층 없이도 부착력이 우수하고, 표면 경도가 2H 수준으로 높아 내스크래치성이 우수하며, 내약품성 및 내용제성이 우수할 뿐 아니라 광변현상이 거의 없다. 특히 비교예 5에서의 비교해 볼 때, 본 발명의 조성물은 자외선 경화층의 투명도에 전혀 영향을 미치지 않고 외관이 우수하고 표면 조도의 상승 없이도 내불록킹성이 양호하며 대전방지성이 양호하다는 것을 알 수 있다.

발명의 효과

본 발명에 의한 자외선 경화형 조성물을 폴리에스테르와 같은 플라스틱 필름에 도포하고 자외선을 조사하여 경화시킴으로써 제조되는 필름은, 플라스틱 소재 본래의 장점은 그대로 유지하면서도 어떠한 프라이머 처리없이도 기재와의 접착력이 우수하고, 내스크래치성, 내용제성 및 내약품성이 우수하며, 표면 조도의 향상없이도 경화층의 투명도에 영향을 끼치지 않으므로 슬립성 및 내불록킹성이 우수할 뿐 아니라 대전방지성이 양호하다.

따라서 본 발명의 필름은, 액정표시장치 등의 최종제품 또는 중간공정중 표면을 보호하기 위하여 양면 접착 테이프 또는 투명 점/접착제로 부착한 경우 상처받기 쉬운 표면을 효과적으로 보호할 수 있는 표면보호 필름이다.

### (57)청구의 범위

#### 청구항1

조성물 전체를 기준으로 하여, 40 내지 70중량%의 자외선 경화형 아크릴레이트계 올리고머, 1 내지 30중량%의 반응성 희석제, 0.1 내지 10중량%의 광중합 개시제, 0.01 내지 5중량%의 블록킹 방지제, 0.1 내지 5중량%의 대전방지제, 및 나머지의 용제를 포함하는 자외선 경화형 조성물로서,

상기 올리고머는 6관능성 지방족 우레탄 아크릴레이트이고, 상기 반응성 희석제는 탄/다관능성 아크릴레이트계 모노머 및 이들의 혼합물이고, 상기 블록킹 방지제는 분자량이 1000 내지 50000, 25℃에서 밀도가 0.97 내지 1.07g/ml, 25℃에서 점도가 100 내지 2000mPas인 액상의 (메타)아크릴레이티드 폴리실록산계 화합물 또는 (메타)아크릴레이티드 유기-변형 폴리실록산계 화합물이며, 상기 대전 방지제는 아크릴화 암모늄염 화합물인 것을 특징으로 하는 자외선 경화형 조성물.

#### 청구항2

제 1항에 있어서, 부착력 증진제로서의 1 내지 30중량%의 메틸화 산성화합물 또는 습윤평활제로서의 0.1 내지 5중량%의 실리콘 디아크릴레이트 중에서 선택된 하나 이상의 화합물을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 자외선 경화형 조성물.

#### 청구항3

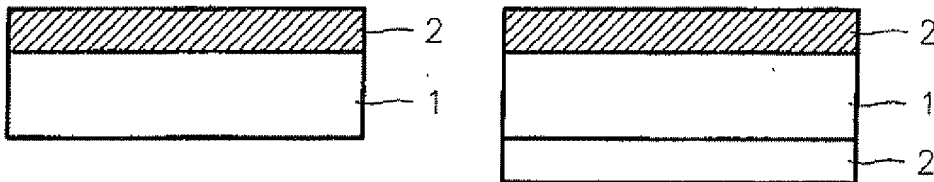
기재 필름의 일면 또는 양면 상에, 제 1항 내지 제 5항 중 어느 한 항의 조성물을 도포 및 경화시켜 형성된 코팅층을 포함하는 것을 특징으로 하는 표면보호 필름.

#### 청구항4

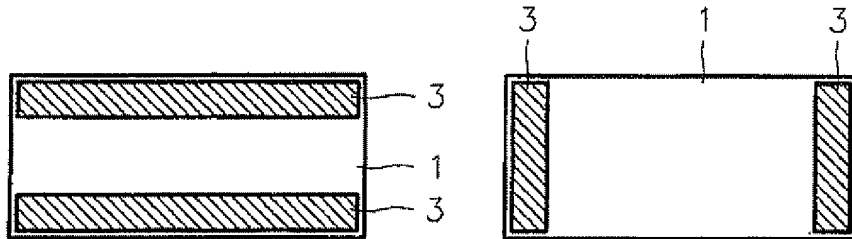
제 3항에 있어서, 상기 코팅층의 두께가 1 내지 10 $\mu$ m인 것을 특징으로 하는 표면보호 필름.

### 도면

도면1



도면2



도면3

